

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-022149  
 (43)Date of publication of application : 21.01.1997

---

(51)Int.CI. G03G 9/087  
 G03G 9/097

---

(21)Application number : 08-123921 (71)Applicant : CANON INC  
 (22)Date of filing : 23.04.1996 (72)Inventor : TAKIGUCHI TAKESHI  
 TAYA MASAAKI  
 FUJITA RYOICHI  
 IDA TETSUYA  
 KANBAYASHI MAKOTO  
 IIDA HAGUMU  
 OKADO KENJI  
 KATO KAZUNORI  
 INABA KOJI  
 YANAI SHINYA

---

(30)Priority  
 Priority number : 07131189 Priority date : 02.05.1995 Priority country : JP

---

**(54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER**

**(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a toner high in the charging rate of the toner under a low humidity, capable of keeping triboelectrostatic charge quantity even under a high humidity, suppressed in the generation of fogging and excellent in durability in many numbers.

**SOLUTION:** The toner is composed at least of (a) a binder resin, (b) a coloring agent or a magnetic material (c) a metallic compound of an aromatic oxycarboxylic acid (A) and (d) the aromatic oxycarboxylic acid (A). The weight ratio of (c) the metallic compound of the aromatic oxycarboxylic acid (A) to (d) the aromatic oxycarboxylic acid (A) is 90:10 to 99:1.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 25.02.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
 examiner's decision of rejection or application converted  
 registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3154088

[Date of registration] 02.02.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of  
 rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-22149

(43)公開日 平成9年(1997)1月21日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
G 0 3 G 9/087  
9/097

識別記号

府内整理番号

F I  
G 0 3 G 9/08

技術表示箇所

3 8 1  
3 4 6

審査請求 未請求 請求項の数20 FD (全 25 頁)

(21)出願番号 特願平8-123921

(22)出願日 平成8年(1996)4月23日

(31)優先権主張番号 特願平7-131189

(32)優先日 平7(1995)5月2日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 ▲瀧▼口 剛

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72)発明者 田谷 真明

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72)発明者 藤田 亮一

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(74)代理人 弁理士 豊田 善雄 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

(57)【要約】

【課題】 低湿下におけるトナーの帶電速度が速く、さらには高湿下においても高い摩擦帶電量を維持でき、カブリの発生が抑制され、多数枚耐久性に優れている静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【解決手段】 (a) 結着樹脂、(b) 着色剤又は磁性体、(c) 芳香族オキシカルボン酸(A)の金属化合物及び(d) 芳香族オキシカルボン酸(A)を少なくとも含有しているトナー粒子を有する静電荷像現像用トナーであり、(c) 芳香族オキシカルボン酸(A)の金属化合物と(d) 芳香族オキシカルボン酸(A)の重量比が90:10乃至99:1であることを特徴とする静電荷像現像用トナーに関する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 結着樹脂、(b) 着色剤又は磁性体、(c) 芳香族オキシカルボン酸(A)の金属化合物及び(d) 芳香族オキシカルボン酸(A)を少なくとも含有しているトナー粒子を有する静電荷像現像用トナーであり、(c) 芳香族オキシカルボン酸(A)の金属化合物と(d) 芳香族オキシカルボン酸(A)の重量比が90:10乃至99:1であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】 芳香族オキシカルボン酸(A)の金属化合物がジアルキルサリチル酸のアルミニウム化合物であり、芳香族オキシカルボン酸(A)がジアルキルサリチル酸である請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項3】 芳香族オキシカルボン酸(A)の金属化合物がモノアルキルサリチル酸のアルミニウム化合物であり、芳香族オキシカルボン酸(A)がモノアルキルサリチル酸である請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項4】 芳香族オキシカルボン酸(A)の金属化合物がジアルキルサリチル酸の亜鉛化合物であり、芳香族オキシカルボン酸(A)がジアルキルサリチル酸である請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項5】 芳香族オキシカルボン酸(A)の金属化合物がモノアルキルサリチル酸(A)のアルミニウム化合物であり、芳香族オキシカルボン酸がモノアルキルサリチル酸である請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項6】 芳香族オキシカルボン酸(A)の金属化合物がジアルキルサリチル酸のクロム化合物であり、芳香族オキシカルボン酸(A)がジアルキルサリチル酸である請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項7】 芳香族オキシカルボン酸(A)の金属化合物がモノアルキルサリチル酸のクロム化合物であり、芳香族オキシカルボン酸(A)がモノアルキルサリチル酸である請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項8】 結着樹脂がポリエステル樹脂である請求項1乃至7のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項9】 ポリエステル樹脂が酸価1乃至35mg KOH/gを有する請求項8に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項10】 結着樹脂がスチレン共重合体とポリエステル樹脂との混合物である請求項1乃至7のいずれかに記載静電荷像現像用トナー。

【請求項11】 ポリエステル樹脂が酸価1乃至35mg KOH/gを有する請求項10に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項12】 芳香族オキシカルボン酸(A)の金属化合物が、芳香族オキシカルボン酸(A)の結合数の異なる金属化合物の混合物である請求項1乃至11のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項13】 芳香族オキシカルボン酸(A)の金属化合物が、ジアルキルサリチル酸の結合数の異なるアルミニウム化合物の混合物である請求項12に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項14】 芳香族オキシカルボン酸(A)の金属化合物が、ジアルキルサリチル酸の結合数が2個のアルミニウム化合物と、ジアルキルサリチル酸の結合数が3個のアルミニウム化合物との混合物である請求項13に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項15】 トナー粒子が、重合性単量体、着色剤又は磁性体、芳香族オキシカルボン酸(A)の金属化合物、芳香族オキシカルボン酸(A)及び重合開始剤を少なくとも含有している単量体組成物を水系媒体中に分散し、単量体組成物の粒子を造粒し、水系媒体中に単量体組成物の粒子中の重合性単量体を重合することによって調製されたトナー粒子であり、芳香族オキシカルボン酸(A)の金属化合物と芳香族オキシカルボン酸(A)との重量比が90:10乃至99:1である請求項1乃至14のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項16】 トナー粒子が、結着樹脂、着色剤又は磁性体、芳香族オキシカルボン酸(A)の金属化合物及び芳香族オキシカルボン酸(A)を少なくとも含有する混合物を溶融混練し、混練物を冷却し、冷却された混練物を粉碎し、粉碎物を分級することによって調製されたトナー粒子であり、

芳香族オキシカルボン酸(A)の金属化合物と芳香族オキシカルボン酸(A)との重量比が90:10乃至99:1である請求項1乃至14のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項17】 トナー粒子は、結着樹脂100重量部当り0.1乃至20重量部の非磁性着色剤と、0.45乃至13.5重量部の芳香族オキシカルボン酸(A)の金属化合物と、0.05乃至1.5重量部の芳香族オキシカルボン酸(A)を含有している請求項1乃至16のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項18】 トナー粒子は、結着樹脂100重量部当り20乃至200重量部の磁性体と、0.45乃至13.5重量部の芳香族オキシカルボン酸(A)の金属化合物と、0.05乃至1.5重量部の芳香族オキシカルボン酸(A)を含有している請求項1乃至16のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項19】 芳香族オキシカルボン酸(A)がジターシャリーブチルサリチル酸である請求項1乃至18のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項20】 トナー粒子が、負摩擦帶電性トナー粒子である請求項1乃至19のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真、静電記録のような画像形成方法における静電荷像を現像するためのトナーに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、電子写真法としては米国特許第2,297,691号、特公昭42-23910号公報及び特公昭43-24748号公報などに種々の方法が提案されている。

【0003】静電荷像を現像する方法としては、乾式現像法と湿式現像法がある。乾式現像法は、二成分系現像剤を用いる方法と一成分系現像剤を用いる方法に分けられる。

【0004】乾式現像法に適用するトナーとしては、樹脂中に染料、顔料を分散させた微粒子が使用されている。例えば、スチレン共重合体の如き結着樹脂中に着色剤又は磁性体を分散している1~30μm程度の微粒子がトナー粒子として使用される。トナー粒子の製法としては、結着樹脂及び着色剤又は磁性体等を溶融混練し、混練物を冷却し、冷却された混練物を粉碎し、粉碎物を分級してトナー粒子を生成する方法があり、さらに、重合性单量体、着色剤又は磁性体及び重合開始剤等を含有する重合性单量体組成物を水系媒体中に分散し、水系媒体中で造粒し、重合性单量体を重合してトナー粒子を生成する方法がある。また、トナーには、非磁性トナーと磁性トナーとがあり、いずれも一成分系現像剤として使用される場合もあるし、二成分系現像剤として使用される場合もある。

【0005】トナーは、現像される静電荷像の極性に応じて、正または負の電荷を有する必要がある。

【0006】トナーに電荷を保有せしめるためには、トナーの成分である樹脂の摩擦帶電性を利用するこども出来るが、その場合は一般にトナーの帶電性が低い。所望の摩擦帶電性をトナーに付与するために、帶電性を付与するための染料及び/又は顔料、更には電荷制御剤をトナーに添加することが行われている。

【0007】電荷制御剤としては、正摩擦帶電性として、ニグロシン染料、アジン系染料、銅フタロシアニン顔料、4級アンモニウム塩あるいは、4級アンモニウム塩を側鎖に有するポリマー等が知られており、負摩擦帶電性としては、モノアゾ染料の金属錯塩；サリチル酸、ナフトエ酸、ダイカルボン酸又はそれらの誘導体の金属錯体；又は金属塩；酸基を有する樹脂等が知られている。

【0008】これらの中無色、白色又は淡色のものはカラートナー用の電荷制御剤として有用である。

【0009】これまでに、芳香族カルボン酸誘導体あるいは芳香族カルボン酸誘導体の金属化合物を含有するトナーに関する提案がある。例えば、特公昭55-42752号公報（米国特許No. 4,206,064）においてサリチル酸金属化合物及びアルキルサリチル酸金属

化合物が提案され、特開昭63-2074号公報、特開昭63-33755号公報及び特開平4-83262号公報においてはサリチル酸系亜鉛化合物が、特開昭63-208865号公報、特開昭63-237065号公報及び特開昭64-10261号公報にはサリチル酸系アルミニウム化合物が提案されている。しかしながら、サリチル酸系化合物そのものの含有量に関する具体的記載はなく、通常、サリチル酸系化合物の含有量は検出限界以下と解されている。

【0010】特開平4-347863号公報には、多環式芳香族オキシカルボン酸と芳香族オキシカルボン酸金属化合物との混合物を含有せしめたトナーが提案されている。本発明者らの検討によれば、芳香族オキシカルボン酸金属化合物を構成する芳香族オキシカルボン酸と多環式芳香族オキシカルボン酸とが異なる場合、低温環境下でのトナーの帶電速度の向上の改善効果が少なく、また、高湿環境下におけるトナーの摩擦帶電量の向上の改善効果が少なかった。

【0011】また、米国特許第5,346,795号においては、サリチル酸系化合物とサリチル酸系アルミニウム化合物とを重量比換算で1/4~4/1（すなわち、20:80乃至80:20）の割合で含有する混合物を含有するトナーが提案されている。しかしながら、本発明者らの検討によれば、サリチル酸系化合物の含有比率が大きいために、定着ローラ表面の弹性層を劣化させたり、溶融混練時に結着樹脂を変性させる場合があった。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、前述の如き問題点を解決した静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0013】本発明の目的は、低温下におけるトナーの帶電速度が速く、さらに高湿下においても高い摩擦帶電量を維持できる静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0014】本発明の目的は、カブリの発生が抑制され、多数枚耐久性に優れている静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0015】本発明の目的は、流動性が高く、高画質画像が得られる静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0016】本発明の目的は、高い摩擦帶電量を維持しつつキャリア粒子表面あるいは静電荷像担持体表面からのトナーの脱離を容易にし、高画像濃度及び高転写性を達成し得る静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0017】本発明の目的は、負摩擦帶電性に優れている静電荷像現像用トナーを提供することである。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明は、（a）結着樹

脂、(b)着色剤又は磁性体、(c)芳香族オキシカルボン酸(A)の金属化合物及び(d)芳香族オキシカルボン酸(A)を少なくとも含有しているトナー粒子を有する静電荷像現像用トナーであり、(c)芳香族オキシカルボン酸(A)の金属化合物と(d)芳香族オキシカルボン酸(A)の重量比が90:10乃至99:1であることを特徴とする静電荷像現像用トナーに関する。

【0019】

【発明の実施の形態】電荷制御剤は、低湿環境下におけるトナーの帯電速度、高湿環境下でのトナーの摩擦帶電量、トナーの流動性などに影響を与える。

【0020】非磁性カラートナーは、磁性キャリアと混合され二成分系現像剤として使用される場合が多い。二成分系現像剤は現像剤担持体表面に供給され、現像剤担持体内部に内蔵した磁石の磁力によって現像剤担持体表面に担持され、現像域に搬送され、静電荷像保持体に形成された静電荷像を現像剤中のトナーにより現像する方法が一般的である。

【0021】トナー像は記録用転写材料(一般には紙)上に転写され、最後に熱あるいは圧力又はそれらの両者により転写材料上に固定化される。この現像及び転写の両過程においては、トナーは静電的に担持されているキャリア粒子表面から静電荷像保持体上へ移行し、静電的に担持されている静電荷像保持体上のトナー像は中間転写体を介して、または介さずに転写材料上へ静電的力によって転写させられる。

【0022】このように、現像時及び転写時におけるトナーの移動は、キャリアあるいは静電荷像保持体とのクーロン引力による束縛に打ち勝ち、トナーが脱離することにより開始される。トナー粒子表面の電荷と、キャリア粒子表面上あるいは静電荷像保持体表面上のトナー粒子の電荷とは反対極性の電荷が、接触時にある程度消滅することによってクーロン引力が減少することが、トナー粒子の脱離時に好ましい。

【0023】反対極性電荷をある程度消滅させることによってトナーの現像性及び転写性は向上し、結果として高画像濃度及びハイライト部の高画質化が達成される。

【0024】しかしながら、過度の電荷の消滅はトナー及びキャリアの混合時における摩擦帶電量を低下させることとなり、カブリの発生や耐久時のトナー飛散の原因となりやすい。

【0025】本発明においては、トナー粒子中に芳香族オキシカルボン酸(A)の金属化合物と芳香族オキシカルボン酸(A)とを90:10乃至99:1の重量比で存在させることにより、上記問題点を解決し得たものである。

【0026】本発明における芳香族オキシカルボン酸(A)の金属化合物とは、芳香族オキシカルボン酸(A)のカルボキシル基上の酸素原子と金属との間に結合を有している化合物である。この結合は、イオン結

合、共有結合又は配位結合の如き化学結合である。該芳香族オキシカルボン酸(A)のカルボキシル基以外の部位において該金属とさらなる結合を有していても良い。

【0027】一般に、電荷制御剤として有機酸の金属化合物を用いたトナーは比較的高い摩擦帶電量を示す場合があるものの、高湿下においては摩擦帶電量の低下が見られる。一方、低湿下においてはトナーの帯電速度の低下が見られる。

【0028】この原因としては金属原子付近での水分の吸脱着が考えられ、高湿下では金属化合物への吸着水量が増大するため摩擦帶電量が低下し、低湿下では金属化合物中の吸着水が減少するため抵抗が高くなり帯電速度が低下するものと思われる。

【0029】本発明者等の検討において、トナー中に該金属化合物に加え芳香族オキシカルボン酸(A)を特定量含有させることにより、高湿下での摩擦帶電量の低下及び低湿下での帯電速度の低下を抑え得ることが判明した。

【0030】その理由としては明らかではないが、共存する所定量の芳香族オキシカルボン酸(A)が金属化合物への水分の吸着をコントロールしているためと考えられる。

【0031】但し、共存させる芳香族オキシカルボン酸は、金属化合物を構成する芳香族オキシカルボン酸と同じものでなければその効果は少ない。これは、芳香族オキシカルボン酸の酸強度あるいは対称性などに基づく金属化合物の安定性と関連しているものと考えられる。

【0032】モノアルキル又はジアルキル芳香族オキシカルボン酸の場合、高湿下においても高い帯電量が得られることが判明した。これに関しては、モノアルキル又はジアルキル芳香族オキシカルボン酸の場合、共鳴構造によりカルボキシル基の酸素の負電荷密度が小さいため、金属と結合しても金属原子上の電子密度があまり上昇せず、金属化合物の負帯電能力が高いこと、及び共存するモノアルキル又はジアルキル置換芳香族オキシカルボン酸が立体的に大きい構造を持つために水分子をプロックしやすいことが考えられる。

【0033】金属化合物における金属の価数及びイオン半径は芳香族オキシカルボン酸との結合の強さと相関しており、金属の価数が高いほどまたイオン半径が小さいほど芳香族オキシカルボン酸との結合が強固となるため、トナー製造時やトナーの長期使用時などにも金属化合物内の結合の切断が起こりにくく安定であり、トナー粒子中に安定に固定化される。

【0034】本発明者等の検討によれば、金属化合物を構成する金属の価数としては2以上が好ましく、また、イオン半径としては「化学便覧基礎編II」(改定3版、日本化学会編)718頁の表15・23中の数値を参考として、0.8 Å以下の金属が好ましい。

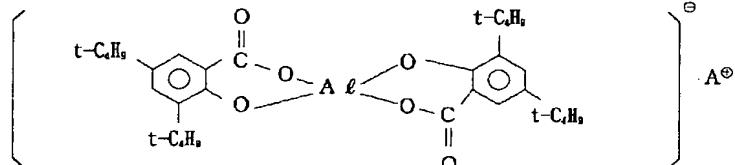
【0035】好ましい金属としては、Al, Cr, Zn

が挙げられ、特に A-I (I I I) が好ましい。

【0036】芳香族オキシカルボン酸 (A) としては、好ましくは、サリチル酸、アルキルサリチル酸、ジアルキルサリチル酸、ヒドロキシナフトエ酸が挙げられる。より好ましくは、アルキルサリチル酸及びジアルキルサリチル酸が挙げられる。アルキルサリチル酸としては t-ブチルサリチル酸、5-tert-オクチルサリチル酸が挙げられ、ジアルキルサリチル酸としてはジ-tert-ブチルサリチル酸が挙げられる。特に、芳香族オキシカルボン酸 (A) としては、ジ-tert-ブチルサリチル酸が最も好ましい。

【0037】芳香族オキシカルボン酸 (A) の金属化合物と芳香族オキシカルボン酸との混合割合は、90:10乃至99:1 (より好ましくは、91:9乃至98:2) であり、この範囲で共存すると、金属化合物への水分の吸着を抑制でき、高温下でのトナーの摩擦帶電量の低下を抑制でき、機内でのトナー飛散を防止し得る。一方、低湿下でのトナーの摩擦帶電速度を高めることができ、画出し初期から良好なトナー画像を得ることができる。さらに、上記混合割合で使用するとトナーの摩擦帶電量の分布幅がシャープになり、トナーの流動性も向上する。また、水系媒体中で造粒された重合性単量体組成物の粒子中の重合性単量体を重合して直接的にトナー粒子を生成する場合においては、所定量の芳香族オキシカルボン酸 (A) が界面活性剤の働きをし、重合性単量体組成物の水系媒体中での造粒性が向上し、粒度分布のシャープなトナー粒子が得られる。

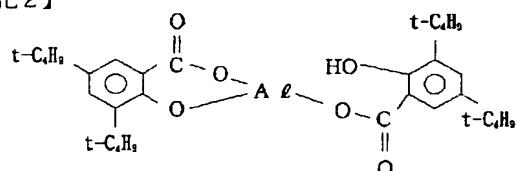
【0038】芳香族オキシカルボン酸 (A) の配合重量比が1/99より少ない場合は、添加効果が少ない。芳香族オキシカルボン酸 (A) の配合重量比が10/90より多い場合は、低湿下でのトナーの帶電速度が遅く、



〔式中、Aは水素、アルカリ金属又はアルカリ土類金属を示す。〕

【0043】

【化2】



【0044】

【化3】

また、加熱加圧ローラ定着時において、加熱ローラ表面のシリコーンゴム層の如き弹性層を芳香族オキシカルボン酸が汚染しやすく、汚染された弹性層は劣化しやすく、損傷を受けやすくなる。さらに、芳香族オキシカルボン酸 (A) の配合重量比が10/90より多いと、ポリエステル樹脂との溶融混練時に、ポリエステル樹脂と芳香族オキシカルボン酸 (A) との間にエスチル交換反応が起こり、ポリエステル樹脂が低分子量化して耐オフセット性及び耐湿性が低下する場合がある。

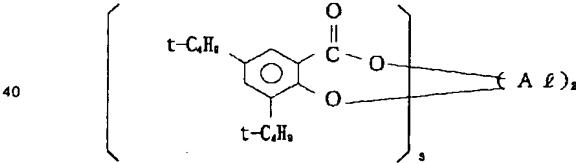
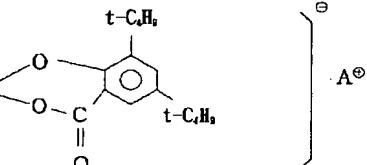
【0039】トナーの低温低湿、常温常湿及び高温高湿時の摩擦帶電特性をより安定化させるためには、芳香族オキシカルボン酸 (A) の金属化合物は、芳香族オキシカルボン酸の結合数の異なる金属化合物の混合物であることが好ましい。芳香族オキシカルボン酸 (A) の結合数が少ない方の金属化合物 (I) と、芳香族オキシカルボン酸 (A) の結合数が多い方の金属化合物 (I I) と、芳香族オキシカルボン酸 (A) との相対的な混合重量比は、20~80:80~20:1~10 (好ましくは、30~70:70~30:2~9) であることが良い。

【0040】具体的な金属化合物としては、ジ-tert-ブチルサリチル酸の亜鉛化合物、ジ-tert-ブチルサリチル酸のクロム化合物、ジ-tert-ブチルサリチル酸のアルミニウム化合物、5-tert-オクチルサリチル酸の亜鉛化合物、5-tert-オクチルサリチル酸のクロム化合物及び5-tert-オクチルサリチル酸のアルミニウム化合物が挙げられる。

【0041】具体的な金属化合物としては、以下の化合物が例示される。

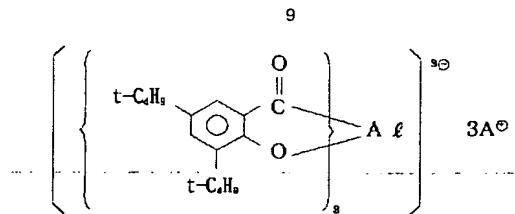
【0042】

【化1】



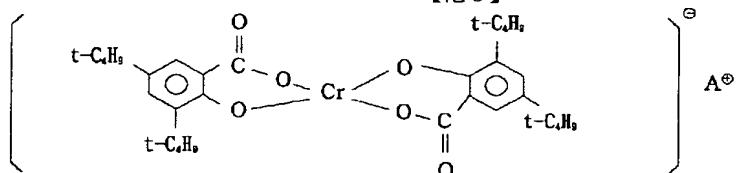
【0045】

【化4】



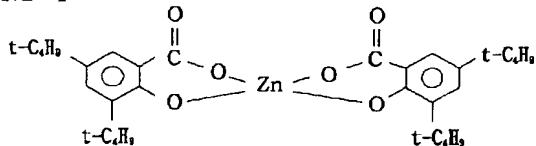
【0046】

【化5】



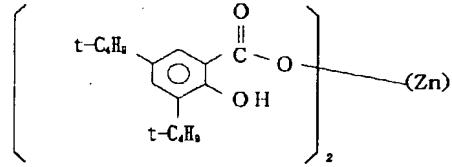
【0048】

【化7】



【0049】

【化8】



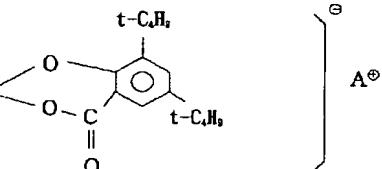
【0050】アルミニウム化合物の場合には、2分子の芳香族オキシカルボン酸が1個のアルミニウム原子に結合している場合と、3分子の芳香族オキシカルボン酸が2個のアルミニウム原子に結合している場合があり、それらを混合して使用するのがトナーの環境安定性の点で最も好ましい。

【0051】上記効果を良好に達成するために、芳香族オキシカルボン酸(A)の金属化合物は結着樹脂100重量部当り0.45乃至13.5重量部トナー粒子に含有されていることが好ましく、芳香族オキシカルボン酸(A)そのものは結着樹脂100重量部当り0.05乃至1.5重量部トナー粒子に含有されているのが好ましい。

【0052】トナーの結着樹脂としては、ポリスチレン；ポリ-p-クロルスチレン、ポリビニルトルエンの如きスチレン置換体の単重合体；スチレン-p-クロルスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン- $\alpha$ -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合

【0047】

【化6】



体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体の如きスチレン系共重合体；ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、天然変性フェノール樹脂、天然変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニール、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール、テルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油系樹脂等が挙げられる。

【0053】架橋されたスチレン系共重合体及び架橋されたポリエステル樹脂も好ましい結着樹脂である。

【0054】スチレン系共重合体のスチレンモノマーに対するコモノマーとしては、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸デシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドの如き二重結合を有するモノカルボン酸もしくはその置換体；マレイン酸、マレイン酸ブチル、マレイン酸メチル、マレイン酸ジメチルの如き二重結合を有するジカルボン酸及びその置換体；塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニルの如きビニルエステル；エチレン、プロピレン、ブチレンの如きエチレン系オレフィン；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトンの如きビニルケトン；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル等が挙げられる。これらビニル単量体が単独もしくは2つ以上用いられる。

【0055】架橋剤としては、2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物が用いられる。例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンの如き芳香族ジビニル

化合物；エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレートのような二重結合を2個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンの如きジビニル化合物；及び3個以上のビニル基を有する化合物が挙げられる。これらは、単独もしくは混合物として用いられる。

【0056】結着樹脂がスチレンーアクリル共重合体の場合、THF可溶分のゲルパーキューションクロマトグラフィ（GPC）による分子量分布で、分子量3千～5万の領域に少なくとも1つピークが存在し、分子量10万以上の領域に少なくとも1つピークが存在し、分子量分布10万以下の成分が50～90%となるような結着樹脂が好ましい。さらに、スチレンーアクリル共重合体は酸価1～35mg KOH/gを有することが好ましい。

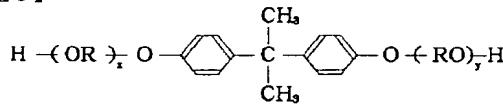
【0057】結着樹脂がポリエステル樹脂の場合は、分子量3千～5万の領域に少なくとも1つピークが存在し、分子量10万以下の成分が60～100%となるような結着樹脂が好ましい。さらに好ましくは、分子量5千～2万の領域に少なくとも1つピークが存在するのが良い。

【0058】トナーがフルカラー画像形成用の非磁性カラートナーの場合、結着樹脂はポリエステル樹脂が好ましい。ポリエステル系樹脂は安定性及び透明性に優れ、良好な混色性を必要とするカラートナーに適している。

【0059】特に、次式

【0060】

【化9】



【0061】（式中、Rはエチレン又はプロピレン基を示し、x及びyはそれぞれ1以上の整数を示し、かつx+yの平均値は2～10である。）で示されるビスフェノール誘導体もしくはその置換体をジオール成分とし、2価以上のカルボン酸またはその酸無水物またはその低級アルキルエステルとからなるカルボン酸成分（例えばフマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸など）とを共縮重合したポリエステル樹脂がシャープな溶融特性を有するので、より好ましい。

【0062】特に、90℃における見掛け粘度が5×10<sup>4</sup>～5×10<sup>6</sup>ポイズ、好ましくは7.5×10<sup>4</sup>～2×10<sup>6</sup>ポイズ、より好ましくは10<sup>5</sup>～10<sup>6</sup>ポイズであり、100℃における見掛け粘度は10<sup>4</sup>～5×10<sup>5</sup>ポイズ。

ズ、好ましくは10<sup>4</sup>～3×10<sup>5</sup>ポイズ、より好ましくは10<sup>4</sup>～2×10<sup>5</sup>ポイズであることにより、フルカラートナーとしても定着性、混色性及び耐高温オフセット性に良好な結果が得られる。90℃における見掛け粘度P<sub>1</sub>と100℃における見掛け粘度P<sub>2</sub>との差の絶対値が2×10<sup>5</sup> < |P<sub>1</sub> - P<sub>2</sub>| < 4×10<sup>6</sup>の範囲にあるのが特に好ましい。

【0063】さらに、ポリエステル樹脂は、酸価1～35mg KOH/g（より好ましくは1～20mg KOH/g、さらに好ましくは3～15mg KOH/g）を有しているものがトナーの帶電特性の環境安定性の点で好ましい。

【0064】着色剤としては、従来公知の有彩色及び黒色～白色の顔料が挙げられる。中でも親油性の高い有機顔料が好ましい。

【0065】たとえば、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、パーマネントイエローNCG、パーマネントオレンジGTR、ピラゾロンオレンジ、ベンジンオレンジG、パーマネントレッド4R、ウォッキングレッドカルシウム塩、ブリリアントカーミン38、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、フタロシアニンブルー、ファーストスカイブルー、インダンスレンブルーBC等がある。

【0066】好ましくはポリ縮合アゾ系、不溶性アゾ系、キナクリドン系、イソインドリノン系、ペリレン系、アントラキノン系、銅フタロシアニン系の高耐光性の顔料が良い。

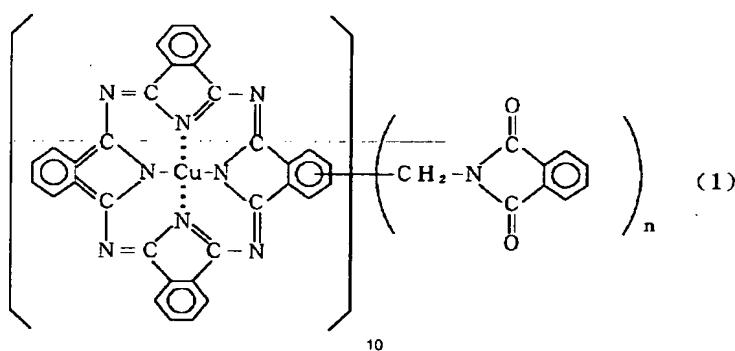
【0067】マゼンタ用着色顔料としては、C. I. ピグメントレッド1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、21、22、23、30、31、32、37、38、39、40、41、48、49、50、51、52、53、54、55、57、58、60、63、64、68、81、83、87、88、89、90、112、114、122、123、146、150、163、184、202、206、207、209、238；C. I. ピグメントバイオレット19；C. I. バットレッド1、2、10、13、15、23、29、35等が挙げられる。

【0068】シアン用着色顔料としては、C. I. ピグメントブルー2、3、15、16、17；C. I. バットブルー6；C. I. アシッドブルー45又は式（1）で示される構造を有するフタロシアニン骨格にフタルイミドメチル基を1～5個置換した銅フタロシアニン顔料等が挙げられる。

【0069】

【化10】

13



10

14

〔式中、nは1～5の整数を示す。〕

【0070】イエロー用着色顔料としてはC. I. ピグメントイエロー-1、2、3、4、5、6、7、10、11、12、13、14、15、16、17、23、65、73、74、81、83、93、94、95、97、98、109、120、128、138、147、151、154、166、167、173、180、181；C. I. パットイエロー-1、3、20等が挙げられる。

【0071】黒色顔料としては、カーボンブラック、アニリンブラック、アセチレンブラック等が挙げられる。

【0072】上記非磁性の着色剤は、結着樹脂100重量部当り0.1乃至20重量部含有されるのが良い。

【0073】トナーが磁性トナーの場合、磁性トナー粒子は、磁性体を含有している。

【0074】この場合、磁性体は着色剤の役割を兼ねる。磁性体としては、マグнетタイト、ヘマタイト、フェライトの如き酸化鉄；鉄、コバルト、ニッケルのような金属或いはこれらの金属としてアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タンゲステン、バナジウムのようないかでんの合金及びその混合物等が挙げられる。

【0075】磁性体は平均粒径が $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1\sim 0.5\text{ }\mu\text{m}$ のものが良い。結着樹脂100重量部に対し20～200重量部、より好ましくは40～150重量部が良い。

【0076】磁性体は、10キロエルステッド印加での磁気特性が保磁力(Hc)20～300エルステッド、飽和磁化( $\sigma_s$ )50～200emu/g、残留磁化( $\sigma_r$ )2～20emu/gのものが好ましい。

【0077】本発明のトナーは、定着性及び耐オフセット性を高めるためにワックスを含有しても良い。

【0078】本発明に用いられるワックスとして炭化水素系ワックスが挙げられる。例えば、アルキレンを高圧下でラジカル重合した低分子量アルキレンポリマー、低圧下でチーグラー触媒で重合した低分子量アルキレンポリマー、高分子量のアルキレンポリマーを熱分解して得られる低分子量アルキレンポリマー；一酸化炭素及び水素を含有する合成ガスからアーゲ法により得られる炭化

水素の蒸留残分を水素添加して得られる低分子量ポリメチレンが挙げられる。これらの炭化水素ワックスのうち、特定の成分を抽出分別した炭化水素ワックスが特に適している。プレス発汗法、溶剤法、真空蒸留、分別結晶方式などの方法によって、ワックスから低分子量成分を除去したもの、ワックスから低分子量成分を抽出したものが好ましい。

【0079】さらに、他のワックスとして、マイクロクリスタリンワックス、カルナバワックス、サゾールワックス、パラフィンワックス、エステルワックス等が挙げられる。

【0080】ワックスはポリエチレン換算の数平均分子量( $M_n$ )が500～1200であり、重量平均分子量( $M_w$ )が800～3600のものが好ましい。分子量が上記範囲より小さくなると耐プロッキング性、現像性に劣るようになり、上記範囲より分子量が大きくなると、良好な定着性、耐オフセット性が得にくくなる。

【0081】ワックスの $M_w/M_n$ は5.0以下が良く、より好ましくは3.0以下が良い。

【0082】ワックスは、溶融混練粉碎法により生成されるトナーの場合は、結着樹脂100重量部に対し0.5～1.0重量部用いるのが効果的である。

【0083】トナー粒子を作製するには、結着樹脂、着色剤又は磁性体、芳香族オキシカルボン酸(A)の金属化合物、芳香族オキシカルボン酸(A)、その他の添加剤を混合機により充分混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて溶融、捏和及び練肉して樹脂類を互いに相溶せしめた中に顔料又は染料を分散又は溶解せしめ、冷却固化後、粉碎及び厳密な分級を行なってトナー粒子を得ることができる。

【0084】さらに、特公昭56-13945号公報等に記載のディスク又は多流体ノズルを用い、溶融混合物を空気中に霧化し球状トナー粒子を得る方法や、特公昭36-10231号公報、特開昭59-53856号公報、特開昭59-61842号公報に述べられている懸濁重合方法を用いて直接トナー粒子を生成する方法や、単量体には可溶で得られる重合体が不溶な水系有機溶剤を用い直接トナー粒子を生成する分散重合方法、又は水溶性極性重合開始剤存在下で直接重合しトナー粒子を生成するソープフリー重合方法に代表される乳化重合方法

等を用い、トナー粒子を製造することが可能である。

【0085】例えば、重合性单量体、着色剤又は磁性体、芳香族オキシカルボン酸（A）の金属化合物、芳香族オキシカルボン酸（A）及び重合開始剤を少なくとも含有している单量体組成物を水系媒体中に分散し、单量体組成物の粒子を造粒し、水系媒体中で单量体組成物の粒子中の重合性单量体を重合することによって調製できる。具体的には、比較的トナー粒子の形状を均一にコントロールでき、シャープな粒度分布が得られやすく、且つ小粒径のトナー粒子が得られる懸濁重合方法が特に好み。さらに一旦得られた重合粒子に更に单量体を吸着せしめた後、重合開始剤を用い重合せしめるシード重合方法も本発明に好適に利用することができる。このとき、吸着せしめる重合性单量体中に、極性を有する化合物を分散あるいは溶解させて使用することも可能である。

【0086】トナー粒子製造方法として懸濁重合を利用する場合には、以下の如き製造方法によって直接的にトナー粒子を製造することが可能である。

【0087】重合性单量体中に、着色剤又は磁性体、芳香族オキシカルボン酸（A）の金属化合物、芳香族オキシカルボン酸（A）、重合開始剤その他の添加剤を加え、ホモジナイザー、超音波分散機等によって均一に溶解又は分散せしめた单量体組成物を、分散安定剤を含有する水系媒体中に通常の攪拌機またはホモミキサー、ホモジナイザー等により分散せしめる。好みしくは单量体組成物の液滴が所望のトナー粒子のサイズを有するように攪拌速度、攪拌時間を調整し、造粒する。その後は分散安定剤の作用により、粒子状態が維持され、且つ粒子の沈降が防止される程度の攪拌を行えば良い。重合温度は40℃以上、一般的には50～90℃の温度に設定して重合を行う。重合反応後半に昇温しても良く、更に、トナー一定着時の臭いの原因となる未反応の重合性单量体、副生成物等を除去するために反応後半、又は、反応終了後に一部水系媒体を留去しても良い。反応終了後、生成したトナー粒子を洗浄・ろ過により収集し、乾燥する。

【0088】懸濁重合方法においては、通常单量体組成物100重量部に対して水300～3000重量部を分散媒体として使用するのが好み。用いる分散剤として無機系酸化物としては、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナ等が挙げられる。有機系化合物としては、例えばポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロビルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、デンプン等が使用される。これら分散剤は、

重合性单量体100重量部に対して0.2～2.0重量部を使用することが好み。

【0089】これら分散剤は、市販のものをそのまま用いても良いが、細かい均一な粒度を有する分散粒子を得るために、分散媒体中、高速攪拌下にて該無機化合物を生成させることも出来る。例えばリン酸三カルシウムの場合、高速攪拌下において、リン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液を混合することで懸濁重合方法に好みの分散剤を得ることが出来る。これら分散剤の微細化のため0.001～0.1重量%の界面活性剤を併用しても良い。具体的には市販のノニオン、アニオン、カチオン型の界面活性剤が利用できる。例えばドデシル酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム等が好ましく用いられる。

【0090】本発明に使用される重合性单量体としては、スチレン；o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-エチルスチレンの如きスチレン誘導体；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸デシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如きメタクリル酸エステル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドの如き单量体が挙げられる。これらの单量体は単独、又は混合して使用し得る。特に、スチレンモノマーとアクリルモノマーを組み合わせて使用するのが好み。

【0091】单量体組成物には、極性基を有する重合体、極性基を有する共重合体を添加して重合しても良い。

【0092】極性重合体及び極性共重合体を以下に例示する。

【0093】メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如き含窒素单量体の重合体；該含窒素单量体とスチレン-不飽和カルボン酸エステルとの共重合体；アクリロニトリルの如きニトリル系单量体；塩化ビニルの如き含ハロゲン系单量体；アクリル酸、メタクリル酸の如き不飽和カルボン酸；不飽和二塩基酸、不饱和二塩基酸無水物、ニトロ系单量体の重合体もしくはスチレンとの共重合体；ポリエステル、エ

ボキシ樹脂等が挙げられる。

【0094】特に、酸価1～35mg KOH/gを有するポリエステル樹脂又はスチレンーアクリル共重合体が極性樹脂として好ましい。

【0095】重合開始剤としては、2, 2' -アゾビス-(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2' -アゾビスイソブチロニトリル、1, 1' -アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2' -アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリルの如きアゾ系又はジアゾ系重合開始剤；ベンゾイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシカーボネート、クメンヒドロペルオキシド、t-ブチルヒドロペルオキシド、ジ-t-ブチルペルオキシド、ジクシルペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、2, 2-ビス(4, 4-t-ブチルペルオキシシクロヘキシル)プロパン、トリス-(t-ブチルペルオキシ)トリアジンの如き過酸化物系開始剤や過酸化物を側鎖に有する高分子開始剤；過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムの如き過硫酸塩；過酸化水素などが挙げられる。

【0096】重合開始剤は、重合性单量体100重量部に対し0.5～20重量部の添加量が好ましく、単独又は併用しても良い。

【0097】重合性单量体の重合物の分子量をコントロールするために、架橋剤、連鎖移動剤を添加しても良い。好ましい添加量としては重合性单量体100重量部に対して0.001～1.5重量部である。

【0098】懸濁重合法によりトナー粒子を生成する場合に、トナー粒子にワックスを内包化させるために、单量体組成物中にワックスを添加しても良い。その場合、重合性单量体100重量部に対して、ワックスを1乃至40重量部(より好ましくは5～35重量部、さらに好ましくは10～30重量部)混合するのが良い。その結果、トナー粒子に結着樹脂100重量部当り5乃至30重量部を内包することができる。

【0099】单量体組成物中に、芳香族オキシカルボン酸(A)の金属化合物に加えて、フリーの芳香族オキシカルボン酸(A)を溶解することにより、多量のワックスが存在しても、水系媒体中での单量体組成物の造粒が容易に行え、結果として粒度分布のよりシャープなトナー粒子を生成することができる。

【0100】トナー粒子には、テフロン粉末、ステアリン酸亜鉛粉末、ポリフッ化ビニリデン粉末の如き滑剤粉末；酸化セリウム、炭化珪素、チタン酸ストロンチウムの如き研磨剤；シリカ、酸化チタン、酸化アルミニウムの如き流動性向上剤；ケーキング防止剤；カーボンブラック、酸化亜鉛、酸化錫の如き導電性付与剤等を外添することが好ましい。

【0101】流動性向上剤としては、ケイ酸微粉体、酸

化チタン、酸化アルミニウム等の無機微粉体が好ましい。該無機微粉体は、シランカップリング剤、シリコーンオイル又はそれらの混合物の如き疎水化剤で疎水化されていることが好ましい。

【0102】外添剤は、通常、トナー粒子100重量部に対して0.1～5重量部使用される。

【0103】トナー粒子がフルカラー画像形成用の非磁性のカラートナー粒子である場合は、外添剤として、酸化チタン微粒子を使用することが好ましい。特にカップリング剤による表面処理を行った酸化チタン微粒子が、帯電の安定化、流動性の付与の点等で極めて有効である。これは、一般に知られている流動性向上剤としての疎水性シリカの単独使用では達成できなかったものである。

【0104】その理由としては、シリカ微粒子がそれ自身強いネガ帯電性であるのに対して、酸化チタン微粒子はほぼ中性の帯電性であることに起因する。

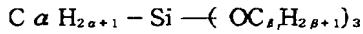
【0105】トナーの帯電性の安定性について鋭意検討した結果、カップリング剤で処理した、平均粒径0.01～0.2μm(より好ましくは0.01～0.1μm、さらに好ましくは0.01～0.07μm)、疎水化度20～98%で波長400nmにおける光透過率が40%以上である酸化チタン微粉体が、トナーの帯電の安定化、トナーへの流動性付与の点で極めて有効である。

【0106】カップリング剤としては、シランカップリング剤、チタンカップリング剤等が挙げられる。好ましく用いられるのはシランカップリング剤である。一般式R<sub>m</sub>SiY<sub>n</sub>

【式中、Rはアルコオキシ基を示し、mは1～3の整数を示し、Yはアルキル基、ビニル基、グリシドキシ基、メタクリル基の如き炭化水素基を示し、nは1～3の整数を示す。但しm+nは4である。】で表わされるシランカップリング剤が好ましい。例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、n-ヘキサデシルトリメトキシシラン、n-オクタデシルトリメトキシシランを挙げることができる。特に好ましいのは、シランカップリング剤は、下記式

【0107】

【化11】



【式中、αは4～12の整数を示し、βは1～3の整数を示す。】で示される化合物である。αが4より小さく、疎水化処理は容易となるが疎水性が低く、αが13

より大きいと疎水性は十分になるが、酸化チタン粒子同士の合一が多くなり、流動性付与能が低下する傾向にある。 $\beta$ は3より大きいと反応性が低下して疎水化が十分に行われにくい。 $\alpha$ はより好ましくは4~8、 $\beta$ はより好ましくは1~2である。

【0108】その処理量は酸化チタン微粉体100重量部に対して、1~50重量部、好ましくは3~40重量部である。処理された酸化チタンは、疎水化度を20~98%、好ましくは30~90%、より好ましくは40~80%であるのが良い。

【0109】疎水化度は20%より小さいと、高湿下での長期放置により帯電量が低下しやすく、疎水化度が98%を超えると酸化チタン自身の帯電コントロールが難しくなり、結果として低湿下でトナーがチャージアップしやすい。

【0110】疎水性酸化チタンの平均粒径は流動性付与の点から0.01~0.2  $\mu\text{m}$  (より好ましくは0.01~0.1  $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは0.01~0.07  $\mu\text{m}$ ) が良い。粒径が0.2  $\mu\text{m}$ より大きいと、流動性が低下し、0.01  $\mu\text{m}$ より小さいと、トナー表面に埋め込まれやすくなり、トナーの耐久性が低下しやすい。この傾向は、シャープメント性を有するカラートナーにおいてより顕著である。本発明における酸化チタンの粒径は透過型電子顕微鏡により測定した。

【0111】さらに、処理された酸化チタンは、400 nmの光長における光透過率が40%以上であることが好ましい。

【0112】本発明に好ましく使用される酸化チタンは、一次粒子径は0.01~0.2  $\mu\text{m}$ であるが、実際トナー中に含有させた場合、必ずしも一次粒子に分散しているわけではなく、二次粒子で存在している場合もある。従って、いくら一次粒子径が小さくても、二次粒子として拳動する実効径が大きくては、添加効果は激減してしまう。酸化チタンを液相中に分散させた際の可視領域の下限波長である400 nmにおける光透過率が高いものほど、二次粒子径が小さく、流動性付与能、カラートナーの場合におけるOHPの投影像の鮮明さ等に、良好な結果を与える。400 nmを選択した理由は紫外と可視の境界領域であり、光波長の1/2以下の粒径のものは透過するといわれていることからも、それ以上の波長の透過率は当然大きくなり、あまり重要ではないからである。

【0113】疎水性の微粒子酸化チタンを得る方法として、揮発性のチタンアルコキシド等を低温酸化して、球状の酸化チタンを得た後、表面処理を施し、アモルファスの球状酸化チタンを得る方法も好ましい。

【0114】トナー粒子が小粒径になればなる程、トナー粒子の単位重量当たりの表面積が増大し、トナーは過剰に摩擦帶電されやすくなる。小粒径のトナー粒子の外添剤として、疎水性の酸化チタン微粉体は、トナーの過剰

な摩擦帶電を抑制しつつも、トナーに対して良好な流動性を付与するので好ましい。

【0115】さらに、トナー粒子に外添された疎水性酸化チタン微粉体は、定着時にカラー画像の表面に付着するシリコーンオイルを吸収する能力が疎水性シリカ微粉体よりも高いので、転写材の裏面にカラートナー像を転写する際に転写ドラムの表面を転写材の表面に付着しているシリコーンオイルで汚染することが少ない。従つて、転写ドラムと接している感光ドラムの表面をシリコーンオイルで汚染することも極めて少ない。

【0116】トナー粒子に疎水性酸化チタンが0.5~5重量%、好ましくは0.7~3重量%、より好ましくは1.0~2.5重量%混合されるのが良い。

【0117】トナー粒子と外添剤との混合は、ヘンシェルミキサーの如き混合機を用いるのが良い。

【0118】本発明のトナーを二成分系現像剤に用いる場合は、トナーは磁性キャリアと混合して使用される。磁性キャリアとしては、例えば表面酸化又は未酸化の鉄、ニッケル、銅、亜鉛、コバルト、マンガン、クロム、希土類の如き金属粒子、それらの合金粒子、酸化物粒子及びフェライト等が使用できる。

【0119】上記磁性キャリア粒子の表面を樹脂で被覆した被覆キャリアは、現像スリープに交流バイアスを印加する現像法において特に好ましい。被覆方法としては、樹脂の如き被覆材を溶剤中に溶解もしくは懸濁せしめて調製した塗布液を磁性キャリアコア粒子表面に付着せしめる方法、磁性キャリアコア粒子と被覆材とを粉体で混合する方法等、従来公知の方法が適用できる。

【0120】磁性キャリアコア粒子表面への被覆材料としては、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアミド、ポリビニルブチラール、アミノアクリレート樹脂が挙げられる。これらは、単独或いは複数で用いる。

【0121】上記被覆材料の処理量は、キャリアコア粒子に対し0.1~30重量% (好ましくは0.5~20重量%) が好ましい。これらキャリアの平均粒径は10~100  $\mu\text{m}$ 、好ましくは20~70  $\mu\text{m}$ を有することが好ましい。

【0122】本発明のトナーと磁性キャリアとを混合して二成分系現像剤を調製する場合、その混合比率は現像剤中のトナー濃度として、2重量%~15重量%、好ましくは4重量%~13重量%にすると通常良好な結果が得られる。トナー濃度が2重量%未満では画像濃度が低下しやすく、15重量%を超えるとカブリや機内飛散が発生しやすい。

【0123】キャリアの磁気特性は以下のものが良い。磁気的に飽和させた後の1000エルステッドにおける磁化の強さ ( $\sigma_{1000}$ ) は30乃至300 emu/cm<sup>3</sup>であることが好ましい。さらに高画質化を達成するためには、好ましくは100乃至250 emu/cm<sup>3</sup>である。

ことがよい。300emu/cm<sup>3</sup>より大きい場合は、高画質なトナー画像が得られにくくなる。30emu/cm<sup>3</sup>未満であると、磁気的な拘束力も減少するためにキャリア付着を生じやすい。

【0124】キャリア形状は丸さの度合いを示すSF1が180以下、凹凸の度合いを示すSF2が250以下であることが好ましい。なお、SF-1、SF-2は以下の式にて定義され、ニレコ社製のLUZEX IIIにて測定される。

【0125】

【数1】

$$SF1 = \frac{(\text{キャリアの最大長})^2}{\text{面積}} \times \frac{\pi}{4} \times 100$$

$$SF2 = \frac{(\text{キャリアの周辺長})^2}{\text{面積}} \times \frac{1}{4\pi} \times 100$$

【0126】次に、トナーの摩擦帶電量の測定、トナーの粒度分布の測定、見掛け粘度の測定、疎水化度の測定、流動性の測定について説明する。

【0127】各環境におけるトナーの帶電量の測定  
環境帶電量は各環境条件下にトナー及びキャリアを一昼夜放置した後、以下の方法により測定する。

【0128】例えば、高温／高湿(30°C/80%RH)、低温／低湿(15°C/10%RH)の環境下でプローフ法に基づき、トナーの摩擦帶電量を測定する。

【0129】図1はトナーのトリボ電荷量を測定する装置の説明図である。先ず、底に500メッシュのスクリーン3のある金属製の測定容器2に摩擦帶電量を測定しようとするトナーとキャリアの重量比1:19の混合物を50~100ml容量のポリエチレン製の瓶に入れ、5~10分間手で浸漬し、該混合物(現像剤)約0.5~1.5gを入れ金属製のフタ4をする。このときの測定容器2全体の重量を秤りW<sub>1</sub>(g)とする。次に、吸引機1(測定容器2と接する部分は少なくとも絶縁体)において、吸引口7から吸引し風量調節弁6を調整して真空計5の圧力を250mmAqとする。この状態で充分、好ましくは2分間吸引を行いトナーを吸引除去する。このときの電位計9の電位をV(ボルト)とする。ここで8はコンデンサーであり容量をC(μF)とする。吸引後の測定容器全体の重量を秤りW<sub>2</sub>(g)とする。このトナーの摩擦帶電量(mC/kg)は下式の如く計算される。

R A T E	T E M P	6. 0	D/M (°C/分)
S E T	T E M P	70. 0	D E G (°C)
M A X	T E M P	200. 0	D E G
I N T E R V A L		3. 0	D E G
P R E H E A T		300. 0	S E C (秒)
L O A D		20. 0	K G F (kg)
D I E (D I A)		1. 0	MM (mm)

【0130】

【数2】

$$\text{トナーの摩擦帶電量 (mC/kg)} = \frac{C \times V}{W_1 - W_2}$$

【0131】トナーの粒度分布の測定

測定装置としては、コールターカウンターTA-IIあるいはコールターマルチサイザーII(コールター社製)を用いる。電解液は、1級塩化ナトリウムを用いて、約1%NaCl水溶液を調製する。たとえば、ISOTON-II(コールターサイエンティフィックジャパン社製)が使用できる。測定方法としては、前記電解水溶液100~150ml中に分散剤として、界面活性剤(好ましくはアルキルベンゼンスルフォン酸塩)を0.1~5ml加え、更に測定試料を2~20mg加える。試料を懸濁した電解液は、超音波分散器で約1~3分間分散処理を行い、前記測定装置により、アパー・チャーチとして100μmアパー・チャーチを用いて、トナー粒子の体積及び個数を各チャンネルごとに測定して、トナーの体積分布と個数分布とを算出する。それから、トナー粒子の体積分布から求めた重量基準のトナーの重量平均粒径(D<sub>4</sub>)(各チャンネルの中央値をチャンネルごとの代表値とする)を求める。

【0132】チャンネルとしては、2.00~2.52μm; 2.52~3.17μm; 3.17~4.00μm; 4.00~5.04μm; 5.04~6.35μm; 6.35~8.00μm; 8.00~10.08μm; 10.08~12.70μm; 12.70~16.00μm; 16.00~20.20μm; 20.20~25.40μm; 25.40~32.00μm; 32.00~40.30μmの13チャンネルを用いる。

【0133】見掛け粘度測定

フローテスター-CFT-500型(島津製作所製)を用いる。試料は60meshパース品を約1.0~1.5g秤量する。これを成形器を使用し、100kg/cm<sup>2</sup>の加重で1分間加圧する。

【0134】この加圧サンプルを下記の条件で、常温常湿下(温度約20~30°C、湿度30~70%RH)でフローテスター測定を行い、湿度-見掛け粘度曲線を得る。得られたスムース曲線より、90°C、100°Cの見掛け粘度を求めそれを該試料の温度に対する見掛け粘度とする。

【0135】

D I E ( L E N G )  
P L U N G E R

**【0136】疎水化度測定**

メタノール滴定試験は、疎水化された表面を有する酸化チタン微粉体又はその他試料の疎水化度を確認する実験的試験である。

**【0137】処理された酸化チタン微粉体の疎水化度を評価するために本明細書において規定される“メタノール滴定試験”は次の如く行う。供試酸化チタン微粉体**

0.2 g を容器中の水 50 ml に添加する。メタノールをビューレットから酸化チタンの全量が湿润されるまで滴定する。この際容器内の溶液はマグネチックスターラーで常時攪拌する。その終点は酸化チタン微粉体の全量が液体中に懸濁されることによって観察され、疎水化度は終点に達した際のメタノール及び水の液状混合物中のメタノールの百分率として表わされる。

**【0138】流動性の評価**

トナーの流動性はトナーの凝集度により評価する。

**【0139】凝集度の測定は、パウダーテスター（細川ミクロン社製）を用いる。振動台に下から 400 メッシュ、200 メッシュ、100 メッシュの順でフリイを重ねてセットする。この重ねたフリイの上にトナー 5 g を静かに乗せ、次に 15 秒間振動を加える。その後、各フリイ上に残ったトナーの重量を測定して下記式により凝集度を求める。**

$$\text{凝集度} = \frac{(S - B) \times f \times 5.61}{W}$$

**【0143】**

**【実施例】**

**アルミニウム化合物の製造例 1**

NaOH 0.5 モルの水溶液とジ-tert-ブチルサリチル酸 0.4 モルを混合し、加熱溶解した。この溶液と Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 0.1 モル水溶液とを混合し、加熱攪拌した後、中性から弱アルカリ付近の条件下で濾別採取した。採取した白色沈殿物を洗浄水が中性となるまで、水洗した後乾燥して、アルミニウム原子 1 個当りジ-tert-ブチルサリチル酸が 2 個結合しているアルミニウム化合物微粉体 No. 1 を得た。

**【0144】アルミニウム化合物の製造例 2**

NaOH 0.3 モルの水溶液とジ-tert-ブチルサリチル酸 0.3 モルを混合し、加熱溶解した。この溶液と Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 0.1 モル水溶液とを混合し、加熱攪拌した後、溶液を中性から弱アルカリ性に調整して濾別採取した。採取した白色沈殿物を加熱洗浄水で水洗した後乾燥して、アルミニウム原子 2 個当りジ-tert-ブチルサリチル酸が 3 個結合しているアルミニウム化合物微粉体 No. 2 を得た。

**【0145】アルミニウム化合物の製造例 3**

ジ-tert-ブチルサリチル酸の代わりに 3-ヒドロキシナフタレン-2-カルボン酸を用いる以外はアルミ

1.0 MM

1.0 CM<sup>2</sup> (cm<sup>2</sup>)

$$【0140】\text{凝集度} (\%) = (a / 5 + b / 5 \times 3 / 5 + c / 5 \times 1 / 5) \times 100$$

a : 100 メッシュ上トナー重量 (g)

b : 200 メッシュ上トナー重量 (g)

c : 400 メッシュ上トナー重量 (g)

この凝集度の値が小さい程、トナーの流動性が高いことを意味する。

**【0141】酸価 (JIS 酸価) の測定**

1) 試料の 0.1 ~ 0.2 g を精秤し、その重さを W (g) とする。

2) 20 cc 三角フラスコに試料を入れ、トルエン/エタノール (2 : 1) の混合溶液 10 cc を加え溶解する。

3) 指示薬としてフェノールフタレンのアルコール溶液を数滴加える。

4) 0.1 標準の KOH のアルコール溶液を用いてフラスコ内の溶液をビューレットを用いて滴定する。この時の KOH 溶液の量を S (ml) とする。同時にブランクテストをし、この時の KOH 溶液の量を B (ml) とする。

5) 次式により酸価を計算する。

**【0142】**

**【数 3】**

(f : KOH 溶液のファクター)

ニウム化合物の製造例 1 と同様にしてアルミニウム化合物微粉体 No. 3 を得た。

**【0146】アルミニウム化合物の製造例 4**

ジ-tert-ブチルサリチル酸の代わりに 5-tert-オクチルサリチル酸を用いる以外はアルミニウム化合物の製造例 1 と同様にしてアルミニウム化合物微粉体 No. 4 を得た。

**【0147】クロム化合物の製造例**

NaOH 0.4 モルの水溶液とジ-tert-ブチルサリチル酸 0.4 モルを混合し、加熱溶解した。この溶液と Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 0.1 モル水溶液とを混合し、加熱攪拌した後、溶液を中性に調整して濾別採取した。採取した白色沈殿物を加熱洗浄水で水洗した後乾燥し、クロム原子 1 個当りジ-tert-ブチルサリチル酸が 2 個結合しているクロム化合物微粉体を得た。

**【0148】亜鉛化合物の製造例**

NaOH 0.2 モルの水溶液とジ-tert-ブチルサリチル酸 0.2 モルを混合し、加熱溶解した。この溶液と ZnCl<sub>2</sub> 0.1 モル水溶液とを混合し、加熱攪拌した後、溶液を中性から弱アルカリ性に調整して濾別採取した。採取した白色沈殿物を加熱洗浄水で水洗した後乾燥し、亜鉛原子 1 個当りジ-tert-ブチルサリチル酸が 2 個結合している亜鉛化合物微粉体を得た。

## 【0149】電荷制御組成物の製造例1

ジ-tert-ブチルサリチル酸の5重量部を溶解しているメチルアルコール溶液の50重量部に、アルミニウム化合物微粉体No.1の45重量部及びアルミニウム化合物微粉体No.2の50重量部を分散し、充分に混合した後に噴霧乾燥を行って電荷制御組成物No.1を得た。

## 【0150】電荷制御組成物の製造例2

ジ-tert-ブチルサリチル酸の8重量部を溶解しているメチルアルコール溶液の50重量部に、アルミニウム化合物微粉体No.1の42重量部及びアルミニウム化合物微粉体No.2の50重量部を分散し、充分に混合した後に噴霧乾燥を行って電荷制御組成物No.2を得た。

## 【0151】電荷制御組成物の製造例3

ジ-tert-ブチルサリチル酸の2重量部を溶解しているメチルアルコール溶液の50重量部に、アルミニウム化合物微粉体No.1の48重量部及びアルミニウム化合物微粉体No.2の50重量部を分散し、充分に混合した後に噴霧乾燥を行って電荷制御組成物No.3を得た。

## 【0152】電荷制御組成物の製造例4（比較例）

ジ-tert-ブチルサリチル酸の20重量部を溶解しているメチルアルコール溶液の50重量部に、アルミニウム化合物微粉体No.1の30重量部及びアルミニウム化合物微粉体No.2の50重量部を分散し、充分に混合した後に噴霧乾燥を行って電荷制御組成物No.4を得た。

## 【0153】電荷制御組成物の製造例5（比較例）

ジ-tert-ブチルサリチル酸の0.5重量部を溶解しているメチルアルコール溶液の50重量部に、アルミニウム化合物微粉体No.1の49.5重量部及びアルミニウム化合物微粉体No.2の50重量部を分散し、充分に混合した後に噴霧乾燥を行って電荷制御組成物No.5を得た。

## 【0154】電荷制御組成物の製造例6（比較例）

3-ヒドロキシナフタレン-2-カルボン酸の5重量部を溶解しているメチルアルコール溶液の50重量部に、アルミニウム化合物微粉体No.1の95重量部を分散し、充分に混合した後に噴霧乾燥を行って電荷制御組成物No.6を得た。

## 【0155】電荷制御組成物の製造例7（比較例）

3-ヒドロキシナフタレン-2-カルボン酸の5重量部を溶解しているメチルアルコール溶液の50重量部に、アルミニウム化合物微粉体No.2の95重量部を分散し、充分に混合した後に噴霧乾燥を行って電荷制御組成物No.7を得た。

## 【0156】電荷制御組成物の製造例8

ジ-tert-ブチルサリチル酸の5重量部を溶解して

いるメチルアルコール溶液の50重量部に、アルミニウム化合物微粉体No.1の1重量部及びアルミニウム化合物微粉体No.2の94重量部を分散し、充分に混合した後に噴霧乾燥を行って電荷制御組成物No.8を得た。

## 【0157】電荷制御組成物の製造例9

ジ-tert-ブチルサリチル酸の5重量部を溶解しているメチルアルコール溶液の50重量部に、アルミニウム化合物微粉体No.1の94重量部及びアルミニウム化合物微粉体No.2の1重量部を分散し、充分に混合した後に噴霧乾燥を行って電荷制御組成物No.9を得た。

## 【0158】電荷制御組成物の製造例10

ジ-tert-ブチルサリチル酸の5重量部を溶解しているメチルアルコール溶液の50重量部に、アルミニウム化合物微粉体No.1の95重量部を分散し、充分に混合した後に噴霧乾燥を行って電荷制御組成物No.10を得た。

## 【0159】電荷制御組成物の製造例11

ジ-tert-ブチルサリチル酸の5重量部を溶解しているメチルアルコール溶液の50重量部に、アルミニウム化合物微粉体No.2の95重量部を分散し、充分に混合した後に噴霧乾燥を行って電荷制御組成物No.11を得た。

## 【0160】電荷制御組成物の製造例12

3-ヒドロキシナフタレン-2-カルボン酸の5重量部を溶解しているメチルアルコール溶液の50重量部に、アルミニウム化合物微粉体No.3の95重量部を分散し、充分に混合した後に噴霧乾燥を行って電荷制御組成物No.12を得た。

## 【0161】電荷制御組成物の製造例13

5-tert-オクチルサリチル酸の5重量部を溶解しているメチルアルコール溶液の50重量部に、アルミニウム化合物微粉体No.4の95重量部を分散し、充分に混合した後に噴霧乾燥を行って電荷制御組成物No.13を得た。

## 【0162】電荷制御組成物の製造例14

ジ-tert-ブチルサリチル酸の5重量部を溶解しているメチルアルコール溶液の50重量部に、クロム化合物微粉体を分散し、充分に混合した後に噴霧乾燥を行って電荷制御組成物No.14を得た。

## 【0163】電荷制御組成物の製造例15

ジ-tert-ブチルサリチル酸の5重量部を溶解しているメチルアルコール溶液の50重量部に、亜鉛化合物微粉体を分散し、充分に混合した後に噴霧乾燥を行って電荷制御組成物No.15を得た。

## 【0164】

## 【表1】

電荷制御組成物 No.	金属化合物(I) (重量部)	金属化合物(II) (重量部)	芳香族オキシカルボン酸 (重量部)
1	アルミニウム化合物No.1 (45)	アルミニウム化合物No.2 (50)	ジ-tert-ブチルサリチル酸 (5)
2	アルミニウム化合物No.1 (42)	アルミニウム化合物No.2 (50)	ジ-tert-ブチルサリチル酸 (8)
3	アルミニウム化合物No.1 (48)	アルミニウム化合物No.2 (50)	ジ-tert-ブチルサリチル酸 (2)
4(比較例)	アルミニウム化合物No.1 (30)	アルミニウム化合物No.2 (50)	ジ-tert-ブチルサリチル酸 (20)
5(比較例)	アルミニウム化合物No.1 (49.5)	アルミニウム化合物No.2 (50)	ジ-tert-ブチルサリチル酸 (0.5)
6(比較例)	アルミニウム化合物No.1 (95)	—	3-ヒドロキシナフタレン-2-カルボン酸 (5)
7(比較例)	—	アルミニウム化合物No.2 (95)	3-ヒドロキシナフタレン-2-カルボン酸 (5)
8	アルミニウム化合物No.1 (1)	アルミニウム化合物No.2 (94)	ジ-tert-ブチルサリチル酸 (5)
9	アルミニウム化合物No.1 (94)	アルミニウム化合物No.2 (1)	ジ-tert-ブチルサリチル酸 (5)
10	アルミニウム化合物No.1 (95)	—	ジ-tert-ブチルサリチル酸 (5)
11	—	アルミニウム化合物No.2 (95)	ジ-tert-ブチルサリチル酸 (5)
12	アルミニウム化合物No.3 (95)	—	8-ヒドロキシナフタレン-2-カルボン酸 (5)
13	アルミニウム化合物No.4 (95)	—	5-tert-オクチルサリチル酸 (5)
14	クロム化合物 (95)	—	ジ-tert-ブチルサリチル酸 (5)
15	亜鉛化合物 (95)	—	ジ-tert-ブチルサリチル酸 (5)

## 【0165】実施例1

- ・ポリオキシプロピレン(2, 2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンとフマール酸及び1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸を縮重合して得られたポリエステル樹脂(酸価8) 100重量部
- ・フタロシアニン顔料 (C. I. pigment Blue 15:3) 4重量部
- ・電荷制御組成物No. 1 5重量部

【0166】上記材料をヘンシェルミキサーにより十分予備混合を行い、二軸押出混練機により温度約140℃で溶融混練し、冷却後ハンマーミルを用いて約1~2mm程度に粗粉碎し、次いでエアージェット方式による粉碎機で微粉碎した。さらに得られた微粉碎物を分級して、重量平均粒径が5.8μmであるシアントナー粒子を得た。

【0167】一方、親水性酸化チタン微粉体(平均粒径0.02μm、BET比表面積140m<sup>2</sup>/g)100重量部に対してn-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-Si-(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>20重量部を使用して表面処理し、平均粒径0.02μm、疎

40 水化度70%の疎水性酸化チタンを得た。  
【0168】シアントナー粒子98.5重量部と疎水性酸化チタン微粉体1.5重量部とを混合して、シアントナー粒子表面に疎水性酸化チタン微粉体を有するシアントナーNo. 1を調製した。シアントナーNo. 1は、温度90℃における見掛け粘度が5×10<sup>5</sup>ポイズであり、温度100℃における見掛け粘度が5×10<sup>4</sup>ポイズを有していた。

【0169】上記シアントナーNo. 1の5重量部と、シリコーン樹脂を約1%コートしたコーティング磁性フェライトキャリア(平均粒径50μm)95重量部とを

混合して二成分系現像剤を調製した。

【0170】この二成分系現像剤をフルカラーデジタル複写機（CLC-800 キヤノン製）に導入し、コントラスト電位を250Vにしてモノカラーモードでトナーを遂次補給しながら、画像面積比率25%のオリジナル原稿を用いて常温常湿（23°C/60%RH）、高温高湿（30°C/80%RH）、常温低湿（23°C/10%RH）及び低温低湿（15°C/10%RH）の環境下で、10000枚の画出しを行った。結果を表2～5に示す。

【0171】現像剤は現像性及び転写性の耐久性に優れ、環境変動も小さく、10000枚後においても機内でのトナー飛散も見られず、非常に良好な性能を示した。また、複写機に具備されている加熱加圧定着器の加熱ローラの表面層（シリコーンゴム層）は、耐久後においても劣化が少なく、オフセット現象も抑制されていた。

#### 【0172】実施例2及び3

電荷制御組成物No.2及びNo.3を使用することを除いて、実施例1と同様にしてシアントナーNo.2及びNo.3を調製し、実施例1と同様にして評価した。結果を表2～5に示す。

#### 【0173】比較例1

電荷制御組成物No.1の代わりに、アルミニウム化合物No.1のみを使用することを除いて、実施例1と同様にしてシアントナーNo.4（比較例）を調製し、実施例1と同様にして評価した。結果を表2～5に示す。

#### 【0174】比較例2

電荷制御組成物No.1の代わりに、アルミニウム化合物No.2のみを使用することを除いて、実施例1と同様にしてシアントナーNo.5（比較例）を調製し、実施例1と同様にして評価した。結果を表2～5に示す。

#### 【0175】比較例3

電荷制御組成物No.1の代わりに、電荷制御組成物No.4を使用することを除いて、実施例1と同様にしてシアントナーNo.6（比較例）を調製し、実施例1と同様にして評価した。結果を表2～5に示す。

#### 【0176】シアントナーNo.6を使用した場合に

は、オフセット現象が発現しやすく、また、加熱ローラ表面の弾性層の劣化も見られた。

#### 【0177】比較例4

電荷制御組成物No.1の代わりに、電荷制御組成物No.5のみを使用することを除いて、実施例1と同様にしてシアントナーNo.7（比較例）を調製し、実施例1と同様にして評価した。結果を表2～5に示す。

#### 【0178】比較例5

電荷制御組成物No.1の代わりに、電荷制御組成物No.6のみを使用することを除いて、実施例1と同様にしてシアントナーNo.8（比較例）を調製し、実施例1と同様にして評価した。結果を表2～5に示す。

#### 【0179】比較例6

電荷制御組成物No.1の代わりに、電荷制御組成物No.7のみを使用することを除いて、実施例1と同様にしてシアントナーNo.9（比較例）を調製し、実施例1と同様にして評価した。結果を表2～5に示す。

#### 【0180】実施例4乃至11

電荷制御組成物No.8乃至15を使用することを除いて、実施例1と同様にしてシアントナーNo.10乃至17を調製し、実施例1と同様にして評価した。結果を表2～5に示す。

#### 【0181】実施例12

プロポキシ化ビスフェノールとフマル酸を縮合して得られたポリエステル樹脂（酸価40）を接着樹脂として使用することを除いて、実施例1と同様にしてシアントナーNo.18を調製し、実施例1と同様にして評価した。結果を表2～5に示す。

#### 【0182】実施例13

プロポキシ化ビスフェノールとテレフタル酸メチルとをエステル交換反応によって縮重合して実質的に酸価0のポリエステル樹脂を調製し、接着樹脂として使用することを除いて、実施例1と同様にしてシアントナーNo.19を調製し、実施例1と同様にして評価した。結果を表2～5に示す。

#### 【0183】

#### 【表2】

シアントナー		常温常湿 (23°C/60%)									
No.	湿度 (%)	初期				10000枚の耐久後					
		帶電量 (mC/kg)	画像温度	カブリの発生	ハイライト部の画質	帶電量 (mC/kg)	画像温度	カブリの発生	ハイライト部の画質	機内のトナー飛散	
実施例 1	1	7.7	-25.0	1.72	0.8	◎	-25.5	1.73	1.0	◎	○
実施例 2	2	8.1	-25.5	1.71	0.7	◎	-25.8	1.70	0.8	◎	○
実施例 3	3	8.3	-23.8	1.74	0.8	◎	-23.4	1.76	0.8	◎	○
実施例 4	10	10.1	-25.4	1.68	0.8	○	-24.9	1.67	0.9	○	○
実施例 5	11	11.3	-24.9	1.65	0.9	○	-20.4	1.82	1.5	△	○
実施例 6	12	11.4	-24.5	1.66	1.0	○	-20.3	1.81	1.5	△	○
実施例 7	13	10.7	-23.0	1.70	1.0	○	-22.8	1.68	0.9	○	○
実施例 8	14	10.9	-30.2	1.52	1.2	○	-31.2	1.52	1.0	○	○
実施例 9	15	12.1	-27.8	1.68	1.1	○	-28.6	1.61	1.1	○	○
実施例 10	16	10.3	-30.3	1.58	1.0	○	-28.2	1.62	1.2	○	○
実施例 11	17	10.2	-23.9	1.71	1.0	○	-22.0	1.73	1.5	○	○
実施例 12	18	11.0	-24.9	1.67	1.0	○	-21.0	1.68	1.2	△	△
実施例 13	19	11.0	-29.0	1.66	1.0	○	-33.2	1.52	1.3	△	○
比較例 1	4	11.5	-26.8	1.70	0.9	○	-22.0	1.75	1.5	△	△
比較例 2	5	11.7	-25.5	1.69	0.9	○	-21.3	1.76	1.7	△	△
比較例 3	6	11.9	-26.4	1.65	0.9	○	-40.9	1.30	1.1	△	△
比較例 4	7	12.2	-26.4	1.68	1.0	○	-18.2	1.79	1.5	△	△
比較例 5	8	22.4	-25.4	1.69	1.2	△	-16.5	1.80	2.0	△	×
比較例 6	9	23.8	-24.8	1.70	1.4	△	-15.5	1.82	2.3	△	×

【0184】

【表3】

シアントナー		高溫高湿 (30°C/80%)								
No.		初期				10000枚の耐久後				
		帶電量 (mC/kg)	画像温度	カブリの発生	ハイライト部の画質	帶電量 (mC/kg)	画像温度	カブリの発生	ハイライト部の画質	機内のトナー飛散
実施例 1	1	-24.1	1.74	0.9	◎	-23.8	1.75	1.1	◎	○
実施例 2	2	-24.5	1.72	0.8	◎	-24.9	1.68	0.9	◎	○
実施例 3	3	-22.3	1.78	0.9	◎	-21.4	1.80	1.0	◎	○
実施例 4	10	-24.6	1.68	0.9	○	-23.6	1.67	1.1	○	○
実施例 5	11	-23.0	1.66	0.8	○	-19.5	1.83	1.5	△	△
実施例 6	12	-22.0	1.63	1.0	○	-18.0	1.86	1.6	△	△
実施例 7	13	-22.3	1.68	1.0	○	-21.9	1.65	1.0	○	○
実施例 8	14	-26.2	1.62	1.2	○	-22.2	1.72	1.4	○	○
実施例 9	15	-23.2	1.70	1.0	○	-23.1	1.75	1.5	○	○
実施例 10	16	-24.1	1.65	1.1	○	-22.2	1.72	1.5	○	○
実施例 11	17	-19.2	1.78	1.1	○	-18.2	1.88	1.5	△	△
実施例 12	18	-22.0	1.75	1.3	△	-16.4	1.89	1.8	△	△
実施例 13	19	-26.0	1.73	1.2	△	-29.0	1.58	1.6	△	△
比較例 1	4	-22.1	1.78	1.5	△	-15.0	1.86	2.9	×	×
比較例 2	5	-20.5	1.77	1.4	△	-14.3	1.80	3.2	×	×
比較例 3	6	-24.0	1.72	0.9	◎	-29.5	1.50	1.2	△	△
比較例 4	7	-23.9	1.73	1.0	○	-14.1	1.85	2.2	×	×
比較例 5	8	-22.8	1.76	1.4	△	-13.2	1.82	2.8	×	×
比較例 6	9	-22.4	1.80	1.5	△	-12.9	1.88	3.0	×	×

【0185】

【表4】

No.	シアントナー	常温低湿 (23°C/10%)							
		初期				10000枚の耐久後			
		帯電量 (mC/kg)	画像濃度	カブリの 発生	ハイライト部 の画質	帯電量 (mC/kg)	画像濃度	カブリの 発生	ハイライト部 の画質
実施例 1	1	-26.1	1.70	0.7	◎	-26.0	1.71	0.8	◎ ○
実施例 2	2	-26.5	1.68	0.8	◎	-26.4	1.68	0.9	◎ ○
実施例 3	3	-25.5	1.70	0.6	◎	-25.4	1.72	0.7	◎ ○
実施例 4	10	-26.2	1.65	0.8	○	-26.0	1.52	0.9	△ ○
実施例 5	11	-25.2	1.70	0.9	○	-26.0	1.68	1.0	○ ○
実施例 6	12	-24.9	1.72	1.0	○	-26.0	1.65	1.1	○ ○
実施例 7	13	-25.4	1.67	1.1	○	-31.0	1.50	1.2	△ ○
実施例 8	14	-31.2	1.51	1.1	○	-32.0	1.50	1.1	○ ○
実施例 9	15	-28.8	1.68	0.8	○	-29.8	1.60	1.1	○ ○
実施例 10	16	-31.2	1.56	0.9	○	-31.0	1.60	1.0	○ ○
実施例 11	17	-24.0	1.70	1.0	○	-24.2	1.70	1.0	○ ○
実施例 12	18	-25.0	1.68	0.8	○	-23.8	1.71	0.9	○ ○
実施例 13	19	-29.2	1.60	0.9	○	-33.4	1.46	1.0	△ ○
比較例 1	4	-27.0	1.68	0.8	○	-26.0	1.66	1.1	○ △
比較例 2	5	-26.0	1.70	0.8	○	-24.3	1.67	1.1	○ △
比較例 3	6	-26.5	1.70	0.8	○	-41.8	1.25	0.9	△ ○
比較例 4	7	-27.0	1.62	0.9	◎	-22.8	1.70	1.2	○ △
比較例 5	8	-26.5	1.71	0.8	○	-21.5	1.79	1.8	△ △
比較例 6	9	-26.2	1.65	0.9	○	-20.4	1.77	1.8	△ △

## 【0186】

【表5】

No.	シアントナー	低温低湿 (15°C/10%)							
		初期				10000枚の耐久後			
		帯電量 (mC/kg)	画像濃度	カブリの 発生	ハイライト部 の画質	帯電量 (mC/kg)	画像濃度	カブリの 発生	ハイライト部 の画質
実施例 1	1	-28.0	1.68	0.5	◎	-27.5	1.69	0.5	◎ ○
実施例 2	2	-28.6	1.67	0.6	◎	-28.3	1.68	0.7	◎ ○
実施例 3	3	-27.8	1.67	0.5	◎	-27.9	1.68	0.6	◎ ○
実施例 4	10	-26.5	1.67	0.8	○	-29.0	1.50	0.8	△ ○
実施例 5	11	-26.4	1.65	0.9	○	-27.2	1.60	1.0	○ ○
実施例 6	12	-27.2	1.66	1.0	○	-28.2	1.60	1.1	○ ○
実施例 7	13	-26.4	1.68	0.9	○	-32.0	1.48	1.2	△ ○
実施例 8	14	-32.0	1.50	0.8	○	-33.0	1.48	1.0	△ ○
実施例 9	15	-27.0	1.68	0.9	○	-30.0	1.81	1.1	○ ○
実施例 10	16	-32.0	1.55	0.6	○	-31.2	1.58	0.8	○ ○
実施例 11	17	-25.0	1.70	0.7	○	-24.8	1.70	0.9	○ ○
実施例 12	18	-25.0	1.70	0.7	○	-24.0	1.70	0.9	○ ○
実施例 13	19	-30.0	1.65	0.8	○	-34.0	1.45	0.9	△ ○
比較例 1	4	-28.0	1.68	0.8	○	-26.5	1.65	1.1	○ ○
比較例 2	5	-26.5	1.70	0.7	○	-24.5	1.68	1.0	○ ○
比較例 3	6	-28.0	1.70	0.7	○	-42.0	1.20	0.8	△ ○
比較例 4	7	-27.5	1.65	0.6	◎	-24.0	1.70	1.2	○ △
比較例 5	8	-27.0	1.68	0.9	○	-23.0	1.65	1.2	○ △
比較例 6	9	-26.8	1.65	0.8	○	-22.9	1.66	1.5	○ △

## 【0187】画像濃度

ベタ画像部をマクベス反射濃度計（マクベス社製）で測定する。ベタ画像部は、日本発色工業社製の光沢度計 PG-3・Dで測定して25～35の光沢度を有する部分を測定する。

## 【0188】カブリの測定方法

$$\text{カブリ(反射率)(\%)} = [\text{標準紙の反射率}(\%)] - [\text{サンプルの非画像部の反射率}(\%)]_{50}$$

カブリの測定は、東京電色社製のREFLECTOME TER MODEL LTC-6DSを使用して測定し、シアントナー画像ではamberrフィルターを使用し、下記式より算出した。数値が小さい程、カブリが少ない。

## 【0189】

## 【数4】

## 【0190】ハイライト部の画質

ハイライト部の標準サンプルとの対比により目視で4段階に評価した。

◎…優、○…良、△…普通、×…悪い

## 【0191】トナー飛散

現像器からのトナーの飛散の度合を目視で3段階に評価した。

○…トナーは実質的ない。

△…トナーの飛散が少しあるが影響は少ない。

×…トナーの飛散がある。

## 【0192】実施例14乃至16

フタロシアニン顔料の代わりに、マゼンタ着色剤(C.

I. ピグメントレッド122) 5重量部、イエロー着色

・スチレンーブチルアクリレート-マレイン酸

モノエチルエステル共重合体

(重量平均分子量20万、分子量4000にメインピーク、

分子量40万にサブピーク；酸価7)

100重量部

・磁性酸化鉄(個数平均粒径0.18μm；

10Kエルステッド印加条件でHc12.1エルステッド；

os83emu/g；or11emu/g)

80重量部

・低分子量プロピレン-エチレン共重合体

3重量部

・電荷制御組成物No.1

1重量部

【0196】上記材料をヘンシェルミキサーで前混合した後、130℃で二軸混練押出機によって溶融混練を行った。混練物を冷却後、カッターミルで粗粉碎した後、ジェット気流を用いた微粉碎機を用いて粉碎し、更に風力分級機を用いて分級し、重量平均粒径7μmの負帯電性磁性トナーを得た。

【0197】この磁性トナー100重量部に対し疎水性乾式シリカ(BET200m<sup>2</sup>/g)0.4重量部加え、ヘンシェルミキサーで充分に混合した。得られた磁性トナーをA4サイズ原稿で毎分82枚の複写速度を有する市販の高速電子写真複写機NP-8580(キヤノン製a-Si感光ドラム、正極性の静電荷像のノーマル

・スチレン

160重量部

・n-ブチルアクリレート

40重量部

・銅フタロシアニン

(C. I. pigment Blue 15:3)

7.5重量部

・スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸メチル

(モノマー重量比=85:5:10

9重量部

重量平均分子量=約57000、酸価19.5)

5重量部

・電荷制御組成物No.1

30重量部

・エステルワックス

【0201】上記材料を60℃に加温し、TK式ホモミキサーを用いて、12000rpmにて均一に溶解、分散した。これに、重合開始剤2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレニトリル)9重量部を溶解し、重合性单量体組成物を調製した。電荷制御組成物No.1はモノマーに均一に溶解していた。

【0202】前記水系散媒体中に上記重合性单量体組成

剤(C. I. ピグメントイエロー173)6重量部及び黒色着色剤(カーボンブラック)5重量部を使用することを除いて実施例1と同様にしてマゼンタトナー、イエロートナー及びブラックトナーを調製した。

【0193】それぞれのトナーを、単色モードで実施例1と同様にして評価したところ、実施例1と同様に良好な結果が得られた。

【0194】さらに、シアントナーNo.1を加えて、フルカラーモードで画出しをしたところ、オリジナル画像の色調を忠実に再現したフルカラー画像が得られ、各環境において良好な結果が得られた。

## 【0195】実施例17

現像)を用い、10,000枚の複写テストを各環境下で行った。

【0198】各環境下において、画像濃度1.4以上の画像が得られ、カブリの発生も抑制されていた。

## 【0199】実施例18

イオン交換水650重量部に、0.1M-Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>水溶液510重量部を投入し、60℃に加温した後、TK式ホモミキサー(特殊機化工業製)を用いて、12000rpmにて攪拌した。これに1.0M-CaCl<sub>2</sub>水溶液75重量部を徐々に添加し、Na<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>を含む水系媒体を得た。

## 【0200】

160重量部

40重量部

7.5重量部

9重量部

5重量部

30重量部

物を投入し、60℃、N<sub>2</sub>雰囲気下において、TK式ホモミキサーにて10000rpmで22分間攪拌しつつ、重合性单量体組成物を造粒した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ、80℃に昇温し、10時間反応させた。重合反応終了後、冷却し、塩酸を加えリン酸カルシウムを溶解させた後、ろ過、水洗、乾燥をして、シアントナー粒子を得た。

【0203】得られたシアントナー粒子100重量部に対して、重量平均粒径0.06  $\mu\text{m}$ の疎水性酸化チタン微粉体2.0重量部を外添し、重合シアントナーNo.1を得た。得られた重合シアントナーNo.1の重量平均粒径は6.2  $\mu\text{m}$ であった。

【0204】重合シアントナーNo.1の5重量部及びキャリア95重量部を用いて実施例1と同様にして評価した。結果を表6～9に示す。

【0205】実施例19及び20

電荷制御組成物No.2及び3を使用することを除い

て、実施例18と同様にして重合シアントナーNo.2及び3を調製し、実施例18と同様にして評価した。結果を表6～9に示す。

【0206】比較例7乃至10

電荷制御組成物No.4乃至7を使用することを除いて、実施例18と同様にして重合シアントナーNo.4乃至7を調製し、実施例18と同様にして評価した。結果を表6～9に示す。

【0207】

【表6】

配合シアン トナー-No.	質量平均粒径 ( $\mu$ m)	粒径3.17 $\mu$ m 以下のトナー 粒子の含有量 (体積%)	粒径1008 $\mu$ m 以上のトナー 粒子の含有量 (体積%)	初期				常温常程 10000枚の晒次後					
				帯電量 (mC/kg)	回轉電圧 カブリの 発生	ハイライト 部の面積	帯電量 (mC/kg)	面電場 强度	カブリの 発生	ハイライト 部の面積			
実施例 18	1	6.2	13.8	3.6	-24.5	1.73	0.8	◎	-25.0	1.73	1.0	◎	○
実施例 19	2	6.3	13.7	3.7	-25.0	1.72	0.7	◎	-25.2	1.70	0.8	◎	○
実施例 20	3	6.3	13.9	3.6	-23.2	1.75	0.8	◎	-23.0	1.76	0.8	◎	○
比較例 7	4	5.7	33.3	5.5	-25.9	1.66	0.9	○	-40.1	1.30	1.1	△	△
比較例 8	5	8.7	19.2	12.3	-25.8	1.69	1.0	○	-17.7	1.78	1.5	△	△
比較例 9	6	8.3	21.4	9.4	-24.8	1.70	1.2	○	-16.0	1.81	2.0	△	×
比較例 10	7	8.2	22.5	8.9	-24.3	1.70	1.4	△	-15.0	1.82	2.3	△	×

【0208】

【表7】

重合シアン トナーNo.	初期						高温高湿 10000枚の耐久後		
	帶電量 (mC/kg)	画像濃度	カブリの 発生	ハイライト部 の画質	帶電量 (mC/kg)	画像濃度	カブリの 発生	ハイライト部 の画質	機内の トナー飛散
実施例 18 1	-23.6	1.74	0.9	◎	-23.5	1.74	1.1	◎	○
実施例 19 2	-24.0	1.73	0.8	◎	-24.4	1.67	0.9	◎	○
実施例 20 3	-21.8	1.77	0.9	◎	-21.0	1.79	1.0	◎	○
比較例 7 4	-23.5	1.72	0.9	◎	-28.0	1.51	1.2	△	△
比較例 8 5	-23.4	1.73	1.0	○	-13.6	1.84	2.2	×	×
比較例 9 6	-22.3	1.76	1.4	△	-12.7	1.81	2.7	×	×
比較例 10 7	-22.0	1.79	1.4	△	-12.4	1.87	3.1	×	×

【0209】

【表8】

重合シリ トナーNo.	初期				常温低湿 10000枚の耐久後			
	帯電量 (mC/kg)	画像濃度	カブリの 発生	ハイライト部 の画質	帯電量 (mC/kg)	画像濃度	カブリの 発生	ハイライト部 の画質
実施例 18	1	-25.6	1.70	0.7	◎	-25.5	1.71	0.8
実施例 19	2	-26.0	1.67	0.8	◎	-26.0	1.67	0.9
実施例 20	3	-25.0	1.69	0.6	◎	-25.0	1.71	0.7
比較例 7	4	-26.0	1.69	0.8	○	-41.2	1.24	0.9
比較例 8	5	-26.5	1.62	0.9	◎	-22.2	1.70	1.2
比較例 9	6	-26.0	1.70	0.8	○	-21.0	1.78	1.8
比較例 10	7	-25.7	1.64	0.9	○	-19.9	1.78	1.6
							△	△

【0210】

【表9】

重合シリ トナーNo.	初期					低温低湿		
	帶電量 (mC/kg)	画像濃度	カブリの 発生	ハイライト部 の画質	帶電量 (mC/kg)	画像濃度	カブリの 発生	ハイライト部 の画質
実施例 18 1	-27.5	1.68	0.5	◎	-27.0	1.69	0.6	◎
実施例 19 2	-28.1	1.67	0.6	◎	-27.7	1.68	0.7	◎
実施例 20 3	-27.3	1.67	0.5	◎	-27.1	1.67	0.6	◎
比較例 7 4	-27.5	1.70	0.7	○	-41.5	1.21	0.8	△
比較例 8 5	-27.0	1.64	0.6	◎	-23.5	1.70	1.2	○
比較例 9 6	-26.3	1.68	0.9	○	-22.5	1.65	1.2	○
比較例10 7	-26.3	1.65	0.8	○	-22.4	1.66	1.5	△

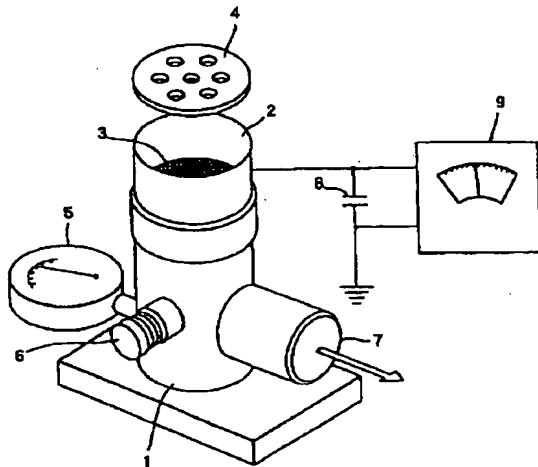
## 【0211】

【発明の効果】本発明のトナーは、環境安定性及び多数枚耐久性に優れているものであり、負帯電性トナーとして極めて有用である。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】トナーの摩擦帶電量の測定に用いる装置の概略図である。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 井田 哲也 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内	(72)発明者 岡戸 謙次 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
(72)発明者 神林 誠 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内	(72)発明者 加藤 一憲 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
(72)発明者 飯田 育 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内	(72)発明者 稲葉 功二 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
	(72)発明者 谷内 信也 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内